



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

RELATÓRIO DE ESTÁGIO

**CORROSÃO EM FIOS DE NiTi E VALIDAÇÃO
DO USO DE FIOS DE PLATINA COMO
PSEUDO-ELETRODO DE REFERÊNCIA**

Aluno: *Fernando Carlos Giacomelli*

Supervisora: *Eng^a Luana Beatriz Pértile*

Orientador: *Prof. Dr. Almir Spinelli*

Florianópolis, Novembro de 2004.



NANO ENDOLUMINAL S.A.

Rod. SC 401, km 05 - nº. 4626 - Edifício I do Office Park

Saco Grande II - 88032-000 - Florianópolis/SC - Brasil

Fone/Fax (48) 238 1229

www.nano.com.br

**Monografia de estágio supervisionado apresentada como requisito para a
disciplina QMC5510 - Estágio Supervisionado - Curso de Graduação em Química
Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina**

CORROSÃO EM FIOS DE NiTi E VALIDAÇÃO DO USO DE FIOS DE PLATINA COMO PSEUDO-ELETRODO DE REFERÊNCIA

Estagiário: Fernando Carlos Giacomelli

Supervisora: Eng^a Luana B. Pértile

Orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli

Florianópolis, Novembro de 2004

Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no GEPEEA - Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos, situado no laboratório 310 do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, coordenado pelo Prof. Dr. Almir Spinelli, e na empresa Nano Endoluminal S.A., no setor de pesquisa e desenvolvimento dirigido pelo Sr. Ricardo Peres.

Ao Prof. Dr. Almir Spinelli, por ter tornado possível a realização deste estágio, pela orientação, assistência e discussões relacionadas com os sistemas utilizados;

À empresa Nano Endoluminal S.A., em especial ao diretor de Pesquisa e Desenvolvimento Sr. Ricardo Peres, pelo convite para a realização deste estágio;

Ao setor de Pesquisa e Desenvolvimento da Nano Endoluminal S.A., pela disponibilização de recursos e aos colegas do setor;

À Engenheira Luana Beatriz Pértile, pelo auxílio e dedicação na supervisão deste estágio;

Aos colegas do GEPEEA, pela amizade e companheirismo;

Ao Corpo Docente do Departamento de Química da UFSC, pelo apoio e contribuição para meu avanço no conhecimento e pela qualidade proporcionada na formação de seus alunos;

À todos os amigos, formandos ou não;

À minha família, pela atenção, compreensão e apoio integral durante todo o período de graduação;

Em especial ao meu irmão Cristiano, por ter me ensinado a dar os primeiros passos nesta área de conhecimento.

Sumário

A empresa	1
Resumo	5
1. Introdução.....	7
2. Atividades Realizadas	10
2.1. Análise da corrosão em fios de NiTi.....	10
2.2. Validação de um sistema para medição in vivo	10
3. Materiais e Métodos	11
3.1. Processos de tratamentos de superfície.....	11
3.1.1. Eletropolimento.....	11
3.1.2. Passivação	11
3.1.3. Deposição eletrolítica	11
3.2. Ensaios de corrosão	12
3.3. Análise de superfície.....	12
4. Resultados e Discussão	13
4.1. Análise da corrosão em fios de NiTi.....	13
4.1.1. Corrosão no material original	13
4.1.2. Corrosão no material eletropolido.....	15
4.1.3. Corrosão no material passivado	18
4.1.4 Corrosão no material revestido.....	21
4.2. Desenvolvimento de um sistema para medição de potenciais in vivo	25
4.2.1. Validação de pseudo-eletrodos de referência	25
Agulha de aço-inox (Al)	25
Fio de platina (Pt).....	27
5. Conclusões	29
6. Referências Bibliográficas	30

Lista de Figuras

Figura 1: Detalhe do disparo

Figura 2: Endoprótese Bifurcada

Figura 3: Endoprótese Reta

Figura 4: Ilustração esquemática do efeito memória de forma.

Figura 5: Ilustração mostrando a artéria aorta com um grande aneurisma abdominal (esquerda) e sistema de introdução de prótese endovascular pelo sistema endoluminal através de cateter (direita).

Figura 6: Curvas de potencial de circuito aberto (a) e de polarização potenciodinâmica (b) monitoradas em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 a 37 °C para um fio de NiTi tratado na condição C2.

Figura 7: Micrografias eletrônicas de um fio de NiTi tratado na condição C2 obtidas antes (a) e depois do ensaio de corrosão (b) e composição superficial da superfície dos fios nas mesmas condições (c) e (d) respectivamente.

Figura 8: Curvas de potencial de circuito aberto (A) e de polarização potenciodinâmica (B) monitoradas em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 a 37 °C para um fio de NiTi tratado na condição C2 e eletropolido.

Figura 9: Micrografias eletrônicas obtidas para um fio de NiTi tratado na condição C2 e eletropolido, antes (a) e depois do ensaio de corrosão (b) e composição superficial dos fios nas mesmas condições (c) e (d), respectivamente

Figura 10: Curvas de potencial de circuito aberto (a) e de polarização potenciodinâmica (b) para um fio de NiTi submetido a passivação em solução 20% de HNO₃ a 70°C e 20 minutos.

Figura 11: Micrografias eletrônicas obtidas de um fio de NiTi tratado na condição C2 (a) e tratado na condição C2 e passivado (b).

Figura 12: Micrografias eletrônicas mostrando a morfologia (a) e espessura (b) de um revestimento eletrolítico de óxido de zircônio sobre um fio de NiTi obtido via deposição eletrolítica por 15 min depois do depósito ter sido naturalmente secado durante 24 h.

Figura 13: Curvas de potencial de circuito aberto (a) e de polarização potenciodinâmica (b) monitoradas em saliva artificial AFNOR S90-701 a 37 °C para um fio de NiTi revestido com óxido de zircônio, onde o processo de eletrodeposição foi aplicado durante 15 min (I), 25 min (II) e 40 min (III).

Figura 14: Comparação entre os valores de OCP e Et para o fio de NiTi simplesmente tratado termicamente na condição C2 e tratado na condição C2 depois de ter-se aplicado diferentes processos de tratamento de superfície.

Figura 15: Curva de potencial de circuito aberto para o sistema ECS/Al monitorada em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 e temperatura ambiente.

Figura 16: Curvas de potencial de circuito aberto monitoradas para os sistemas ECS/NiTi e Al/NiTi em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 após ter-se deixado o par de eletrodos mergulhado na solução por 10 minutos para estabilização do sistema e a curva esperada para o sistema Al/NiTi

Figura 17: Curva de potencial de circuito aberto para o sistema ECS/Pt monitorada em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 e temperatura ambiente.

Figura 18: Curvas de potencial de circuito aberto monitoradas para os sistemas ECS/NiTi e Pt/NiTi em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 após ter-se deixado o par de eletrodos mergulhado na solução por 12 minutos para estabilização do sistema e a curva esperada para o sistema Pt/NiTi.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Valores de OCP e E_t para um fio de NiTi tratado na condição C2.

Tabela 2: Valores de OCP e E_t para um fio de NiTi tratado na condição C2 e eletropolido.

Tabela 3: Valores de OCP e E_t para um fio de NiTi tratado na condição C2 e passivado.

A empresa

A Missão da Nano Endoluminal S. A.

“Pesquisar, produzir e comercializar produtos médico-hospitalares tecnologicamente avançados, destinados aos procedimentos minimamente invasivos”.

Histórico

A Nano Endoluminal S.A. é uma empresa jovem, cuja origem remonta ao início do ano de 1998, quando da aproximação ocorrida entre o corpo técnico da Nano Precision Ltda., empresa de base tecnológica com sede no Centro de Laboração de Tecnologias Avançadas (CELTA) em Florianópolis, e pesquisadores do Departamento de Angiologia e Cirurgia Vascular da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Formada em 1995 por um grupo de engenheiros e técnicos com especialização em mecânica de precisão e automação industrial oriundos da Universidade Federal de Santa Catarina, a Nano Precision Ltda. teve sua constituição vinculada ao desenvolvimento e comercialização de equipamentos e sistemas eletrônicos de controle voltados ao setor metal-mecânico.

Paralelamente, a partir de 1996, a Nano Precision inicia, com a cooperação de instituições de renome internacional como a Universidade Federal de Santa Catarina e a Technische Universität Ilmenau na Alemanha, e apoio de órgãos como CNPq/RHAE, SEBRAE e FINEP, a pesquisa e desenvolvimento de máquinas e aparelhos de instrumentação e suporte direcionados ao setor médico-odontológico.

Neste mesmo período, doutores em Medicina e pesquisadores do Departamento de Angiologia e Cirurgia Vascular da Universidade Federal de Santa Catarina iniciam seus primeiros estudos voltados ao tratamento minimamente invasivo de doenças aneurismáticas através do desenvolvimento de dispositivos endoluminais “home made”.

A aproximação entre estes grupos se dá de forma natural, incentivada pela procura, em ambos os grupos, de tecnologias e parcerias que buscassem o desenvolvimento de dispositivos médico-hospitares de alta tecnologia. A partir do segundo semestre de 1997, a equipe técnica da Nano Precision e o corpo médico proveniente da Universidade Federal de Santa Catarina iniciam uma parceria voltada à pesquisa e desenvolvimento de produtos e componentes tecnologicamente

avançados, destinados à prática de intervenções minimamente invasivas. A evolução das pesquisas se dá de forma muito rápida e já em julho de 1998, este grupo de pesquisadores desenvolve, fabrica e implanta, em caráter experimental, a primeira endoprótese bifurcada para tratamento de aneurismas de aorta abdominal com tecnologia totalmente nacional.

A capacidade de desenvolver produtos com tecnologia de ponta nas áreas de mecânica de precisão e automação apresentada pelo corpo técnico na Nano Precision aliada ao conhecimento das mais modernas técnicas cirúrgicas, acrescentadas pelo corpo de pesquisadores da Universidade Federal de Santa Catarina, tornou-se, então, a pedra angular para o desenvolvimento de um novo enfoque técnico/tecnológico, que seria determinante para a formação da nova empresa, a Nano Endoluminal S.A., oficialmente constituída um ano depois, no início do primeiro semestre de 1999.

Produtos

Sistema Endovascular Apolo

O Sistema Endovascular Apolo (SEA), primeiro sistema de tratamento endoluminal que permite o tratamento do aneurisma abdominal desenvolvido no Brasil e credenciado pelo Ministério da Saúde, utiliza tecnologia de materiais e processos semelhante aos empregados pelos demais fabricantes mundiais, possuindo, contudo, uma estrutura de projeto bastante diferenciada e inovadora que reúne as principais características ideais a um dispositivo endoluminal:

O sistema de tração axial (Fig. 1a), aliado ao disparo em dois tempos confere ao SEA maior precisão no posicionamento e fixação da endoprótese. Isto o torna o dispositivo mais preciso no momento do posicionamento, uma vez que é possível fazer correções antes da liberação final da prótese. O material, o projeto, e o reduzido perfil dos cateteres (Fig. 1e) permitem excelente flexibilidade e navegabilidade em artérias tortuosas

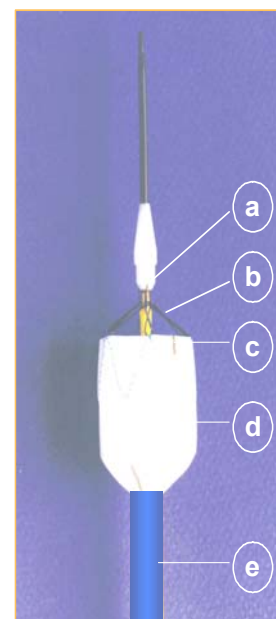


Figura 1: Detalhe do disparo

As endopróteses apresentam estrutura em fio único de NiTi, (Fig. 1b). Isto evita problemas conhecidos, como a corrosão galvânica entre materiais diferentes, o que ocasiona a diminuição da vida útil do produto.

Endopróteses revestidas com filme ultrafino de politetrafluoretileno expandido (ePTFE). Este é um filme polimérico obtido através do processo de expansão de tubos extrudados de PTFE, os quais são posteriormente sinterizados. Como é um tecido, apresenta maior resistência à fadiga.

Endoprótese Bifurcada Apolo®

Endoprótese modular auto-expansível especialmente projetada para efetuar a reconstrução vascular em aneurismas aórticos abdominais infra-renais (Figura 2)

Dispositivo elaborado, em diâmetro e comprimento que podem variar conforme as necessidades e características anatômicas de cada paciente.

Marcas radiopacas que orientam o posicionamento.

Stent proximal descoberto, permitindo a implantação sobre as artérias renais.

A Endoprótese Bifurcada Apolo é composta por dois módulos especialmente projetados para o tratamento de aneurismas aórticos infra-renais. O primeiro componente consiste no corpo principal, formado por uma endoprótese aorto-ilíaca com abertura lateral, e ramo ilíaco contra-lateral, a ser acoplado como componente secundário ao corpo principal a partir da abertura lateral deste último; ambas as partes são auto-expansíveis e flexíveis, e são construídas por uma estrutura tubular de *stents* de níquel titânio (NiTi) superelástico revestido por um tecido de politetrafluoretileno expandido (ePTFE), ambos biocompatíveis. Para uma melhor visualização pela fluoroscopia no posicionamento do enxerto vascular no segmento aneurismático, o mesmo possui três marcas radiopacas.



Figura 2:
Endoprótese Bifurcada

Endoprótese Reta Apolo

Endoprótese modular auto-expansível projetada para o tratamento de aneurismas de aorta abdominal, aneurismas e dissecação de aorta torácica, e tratamento de traumas agudos (pseudo-aneurismas e fístulas artério-venosas) de aorta e artéria ilíacas (Figura 3).

Estrutura de *stents* de níquel-titânio auto-expansível.

Revestimento de politetrafluoretileno expandido ultrafino (e-PTFE).

Marcas radiopacas que orientam o posicionamento.

A endoprótese Reta APOLO tem por objetivo o tratamento de aneurismas de aorta torácica, traumas agudos ou crônicos de aorto-ilíacas e pseudo-aneurismas. São produtos feitos sob medida (customizados) ou em tamanho padronizado, compostos por uma estrutura tubular de *stents* de NiTi superelástico, revestida por um filme de ePTFE, ambos biocompatíveis. Para uma melhor visualização pela fluoroscopia, as próteses retas apresentam duas marcas radiopacas.



Figura 3:
Endoprótese Reta

P& D

Esta é uma unidade multidisciplinar composta por doutores, mestres e técnicos nos ramos das engenharias mecânica, de materiais, de automação, química, bioquímica e medicina, voltada para o domínio e utilização das mais recentes tecnologias necessárias ao projeto, desenvolvimento, testes e aplicação de dispositivos médicos minimamente invasivos.

Dentre as principais linhas de estudo da equipe estão as pesquisas em Níquel-Titânio e em polímeros especiais normalmente empregados em dispositivos médicos, tais como: o Politetrafluoretileno, o Poliuretano e as Poliolefinas. O conhecimento dos fundamentos destes materiais, alcançado pela equipe de pesquisa, é entrada estritamente necessária para o a concepção e fabricação de novos produtos, bem como para o melhoramento dos existentes, o que é executado em conjunto com a de desenvolvimento. A questão clínica também é contemplada através da parceria que foi estabelecida, pelo corpo médico da empresa, com centros de referência e grupos médicos ao longo do território nacional.

Resumo

O uso da liga equiatômica de NiTi na fabricação de componentes médicos de precisão tem crescido significativamente de importância nos últimos anos principalmente devido às propriedades mecânicas que este material apresenta (memória de forma e superelasticidade). Estas características possibilitam o uso desta liga metálica na confecção de próteses endovasculares e realização de cirurgias minimamente invasivas, proporcionando um tempo menor de pós-operatório aos pacientes. Apesar da sua grande aplicabilidade, inúmeros grupos de pesquisa mostraram que o processo de tratamento térmico aplicado à liga (essencial na confecção das próteses), diminui drasticamente o seu potencial de transpassivação (E_t). Isso constitui um mecanismo para a introdução de íons no corpo humano, podendo afetar a biocompatibilidade e a integridade mecânica da prótese. Assim, é absolutamente necessário que o valor de E_t deste biomaterial seja biologicamente seguro e que as propriedades mecânicas do material sejam mantidas. Neste trabalho, utilizaram-se métodos eletroquímicos e técnicas de análise de superfície para avaliar a resistência à corrosão através de medidas do potencial de transpassivação de fios de NiTi simplesmente tratados termicamente em uma condição específica (C2) e tratados superficialmente após terem sido submetidos ao tratamento térmico na mesma condição C2. Os resultados reiteraram que o material é realmente pobre quanto à resistência à corrosão depois que o processo de tratamento térmico é aplicado. Os três processos de tratamento de superfície estudados (eletropolimento, passivação e obtenção de revestimentos cerâmicos biocompatíveis de óxido de zircônio) mostraram-se eficazes para a finalidade pretendida, aumentando o potencial de transpassivação para níveis biológicos considerados seguros. Nos dois primeiros processos, a camada de óxido nativa presente sobre o material é removida e os elevados valores de E_t monitorados foram atribuídos à formação espontânea de uma nova camada de óxidos mais homogênea, mais fina e com menos defeitos. Para o terceiro processo, o tempo de deposição do revestimento governa os valores de E_t . O revestimento de óxido de zircônio confere um considerável aumento no potencial de transpassivação do biomaterial quando tempos de deposição prolongados (em torno de 40 minutos) são aplicados sobre a liga equiatômica. O aumento em E_t foi atribuído à formação de um filme bastante compacto sobre a superfície do biomaterial.

Apesar das propriedades eletroquímicas do fio de NiTi, depois deste ter passado por diferentes processos de tratamento superficial, serem satisfatórias, estudos para avaliar se as propriedades mecânicas do material são mantidas após estes tratamentos são extremamente necessários para que o procedimento possa ser aplicado na produção das próteses.

Além disso, atividades complementares realizadas na empresa mostraram que fios de platina podem ser empregados como pseudo-eletrodo de referência para medida de potencial de corrosão do NiTi em ambiente vivo.

Palavras-chave: NiTi, tratamento de superfície, potencial de corrosão, medidas *in vivo*.

1. Introdução

A descoberta dos chamados materiais inteligentes tem levado ao seu uso nas mais diversas áreas de conhecimento, devido à sua capacidade de retornar a uma forma previamente definida mediante imposição de campos elétricos, eletromagnéticos ou gradiente de temperatura. Dentre os materiais que apresentam esta propriedade ímpar estão as cerâmicas piezoelétricas, alguns materiais poliméricos e, principalmente, ligas metálicas com efeito memória de forma [1]. As ligas metálicas com efeito memória de forma são materiais que permitem a recuperação de uma geometria previamente definida mediante a imposição de um gradiente de temperatura e/ou tensão. Destaca-se a liga aproximadamente equiatômica de níquel e titânio, conhecida comercialmente como nitinol. A propriedade presente nesta liga deve-se basicamente à presença de duas fases cristalográficas bem definidas e conhecidas como austenita, mais rígida (difícil de ser deformada) e presente em temperaturas mais elevadas e martensita, mais flexível (facilmente deformável) e presente em temperaturas mais amenas. O efeito memória de forma ocorre exatamente devido à mudança de uma fase cristalográfica para outra com alterações na temperatura no ambiente em que a liga se encontra. Uma ilustração do ciclo do efeito memória de forma é mostrado na Figura 4.

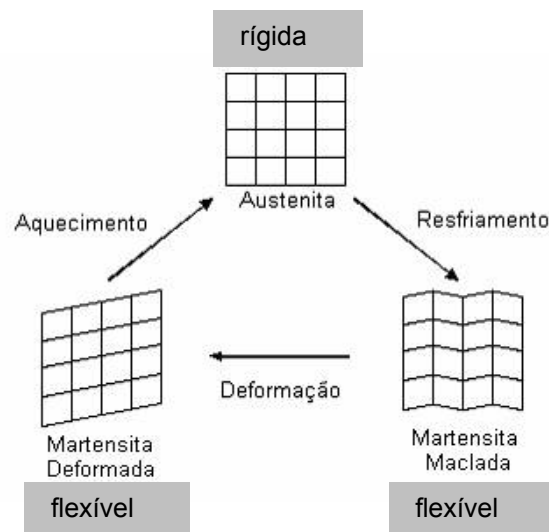


Figura 4: Ilustração esquemática do efeito memória de forma.

Outra propriedade apresentada pela liga de NiTi é devida às modificações na carga aplicada sobre o material. Quando a liga metálica se encontra acima da temperatura de transformação austenítica (ou seja, na fase austenita – rígida), a

mudança para a forma martensítica pode ser conseguida aplicando-se uma carga sobre a liga, sem alteração na temperatura. Ao deixar de ser aplicada esta carga, o material volta à fase mais estável naquela temperatura e, conseqüentemente, à forma original (na fase austenita). Esta propriedade é conhecida como superelasticidade.

Devido principalmente à última propriedade mecânica abordada, e por ser biocompatível [2-4], ou seja, em princípio não oferece danos ao organismo, a liga equiatômica de NiTi está sendo amplamente usada na confecção de próteses endovasculares para cirurgias minimamente invasivas no tratamento de aneurismas. O aneurisma é uma dilatação de um segmento de artéria, similar a um balão, tornando o seu diâmetro maior do que o original (Figura 5 – esquerda). A ruptura do aneurisma pode provocar hemorragia interna e levar o indivíduo à morte. A introdução da prótese para a correção do aneurisma é feita por meio de um cateter introdutor. Este tipo de cirurgia reduz o tempo de pós-operatório dos pacientes, porque o tratamento é realizado de uma forma minimamente invasiva onde, através de um corte na virilha do paciente, o cateter é inserido e posicionado na região do aneurisma e, em seguida, a prótese é liberada retornando à sua forma original e isolando a parede arterial fragilizada (Figura 5 – direita). O procedimento só é possível devido à superelasticidade do *stent* (suporte) das próteses, confeccionado com a liga equiatômica de NiTi.

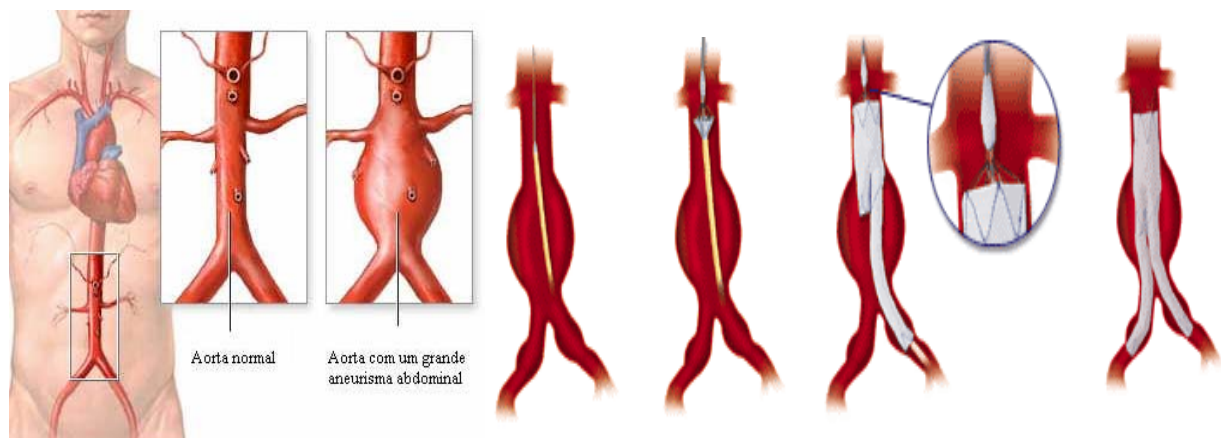


Figura 5: Ilustração mostrando a artéria aorta com um grande aneurisma abdominal (esquerda) e sistema de introdução de prótese endovascular pelo sistema endoluminal através de cateter (direita).

Entretanto, por apresentar uma parte metálica (*stent* de NiTi), a dissolução da camada de óxidos formada espontaneamente sobre a superfície do metal

constitui um mecanismo para a introdução de íons no corpo humano, o que pode afetar a biocompatibilidade e a integridade mecânica da prótese. Além disso, a liga equiatômica em questão contém uma grande quantidade do elemento níquel (55% em peso), o qual é conhecidamente responsável por reações tóxicas, alérgicas e carcinogênicas [5-10] quando em contato com tecidos vivos, mesmo em concentrações moderadas. Estudos mostraram ainda que íons Ni^{2+} podem substituir íons divalentes como Mg^{2+} e Ca^{2+} em sítios de enzimas e proteínas causando modificações na estrutura molecular destes aglomerados [11]. Ainda, resultados preliminares obtidos por Oliveira *et al.* [12] e outros autores [13-15] mostraram que o processo de tratamento térmico ao qual a liga metálica precisa ser submetida para adquirir as propriedades mecânicas essenciais para a prótese se tornar auto-expansível, diminui drasticamente o potencial de transpassivação (E_t) do biomaterial. E_t é o potencial onde o filme passivo formado sobre a superfície do fio, constituído basicamente por óxido de titânio (TiO_2) [1,6,8,13], se rompe, ocasionando um processo de dissolução ativa do material e uma maior velocidade de liberação de íons. Os resultados mostraram que E_t para a liga NiTi depois de ter sido submetida ao processo de tratamento térmico torna-se inferior ao considerado biologicamente seguro por alguns autores ($E_t > 0,55 \text{ V/ECS}$) [16,17].

Em resposta, a comunidade científica tem estado envolvida e empenhada no intuito de aumentar E_t de fios de NiTi em ambiente biológico sem modificar as suas propriedades mecânicas. Resultados satisfatórios foram alcançados empregando-se técnicas de tratamento de superfície como a passivação em HNO_3 [13], aplicação de revestimentos inorgânicos de TiO_2 [18-20], de TiN [21,22] e orgânicos de poliuretano [23], por exemplo. Todos estes processos mudam a composição da superfície, aumentando E_t do biomaterial NiTi.

Considerando-se o problema da diminuição do potencial de transpassivação de fios de NiTi depois destes terem sido tratados termicamente, o qual já é bem documentado na literatura, assim como conhecido pelo núcleo de pesquisa e desenvolvimento da empresa Nano Endoluminal S.A., a próxima seção traz um resumo sucinto das atividades realizadas na empresa durante o período de estágio no que se refere aos ensaios de corrosão e tratamentos de superfície de fios de NiTi para aumentar o potencial de transpassivação dos mesmos, bem como as atividades complementares relacionadas com a corrosão da matéria-prima em questão.

2. Atividades Realizadas

2.1 Análise da corrosão em fios de NiTi

Avaliou-se o E_t de fios de NiTi em diferentes condições. O material original (simplesmente tratado termicamente em uma condição C2) foi tomado como referência. Três técnicas de tratamento de superfície foram estudadas com o objetivo de aumentar E_t da liga metálica equiatômica NiTi: passivação em HNO_3 (não inédita), eletropolimento e obtenção de revestimentos cerâmicos biocompatíveis de ZrO_2 . Os resultados foram obtidos empregando-se métodos eletroquímicos (curvas de potencial de circuito aberto e de polarização potenciodinâmica), análise de superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise semiquantitativa por dispersão de energia (EDS).

2.2 Validação de um sistema para medição in vivo

Esta etapa de atividades, ainda em andamento, tem o intuito de desenvolver um dispositivo para medir o potencial de corrosão da liga NiTi em ambiente vivo e verificar se este potencial alcança realmente valores bastante elevados, em torno de 0,45-0,55 V/ECS, como referido por alguns autores. A primeira etapa do projeto envolveu experimentos com diferentes materiais para verificar o seu comportamento como pseudo-eletrodo de referência, através do monitoramento de curvas de potencial de circuito aberto (OCP). Salientamos aqui que a geometria (forma) do pseudo-eletrodo de referência deve ser em forma de fio para que seja possível a perfuração da artéria e medição de potencial de corrosão do NiTi *in vivo*.

3. Materiais e Métodos

Fios de NiTi de 0,3 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento foram usados como corpos de prova. Os fios foram previamente tratados termicamente em condição C2 em um gabarito de aço inoxidável. Após o tratamento térmico os fios foram lavados em ultra-som com água destilada a 40 °C durante 20 minutos e secos com ar comprimido.

Cabe ressaltar que a condição C2 é uma condição de tratamento térmico utilizada pela empresa e que a pedido da mesma está sendo utilizada como código.

3.1 *Processos de tratamentos de superfície*

3.1.1 Eletropolimento

O processo de eletropolimento de fios de NiTi incluiu a aplicação de uma tensão de 23 V durante 5 segundos sobre o material. Durante o processo, o fio de NiTi foi imerso em uma solução contendo HClO_4 e CH_3COOH na razão de 10:90 (v/v).

3.1.2 Passivação

No processo de passivação os fios de NiTi foram imersos durante 20 minutos em uma solução aquosa de HNO_3 20% (m/m) a 70 °C. Outras condições de passivação, variando-se tempo, temperatura e concentração de HNO_3 também foram estudadas.

3.1.3 Deposição eletrolítica

As deposições eletrolíticas foram realizadas em soluções naturalmente aeradas de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0,0625 mol L^{-1} e com $\text{pH} \approx 1,8$ e temperatura ambiente. O eletrodo de trabalho (cátodo) foi um fio de NiTi tratado na condição C2. Como ânodo utilizou-se um cilindro de grafite e como referência (ER) um eletrodo de calomelano saturado (ECS). As deposições foram realizadas utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. A aplicação de um determinado potencial de redução sobre o fio de NiTi (cátodo) gera espécies OH^- na sua superfície, o que conduz a uma deposição de $\text{Zr}(\text{OH})_4$, o qual pode, por secagem ao ar perder água, ocorrendo assim a formação do composto cerâmico ZrO_2 .

Após os processos de tratamento de superfície, os corpos de prova foram lavados em ultra-som, desengordurados com acetona, lavados com água

desionizada e secados com jatos de ar quente.

3.2 *Ensaio de corrosão*

Os ensaios de corrosão foram realizados em solução de fluido biológico simulado AFNOR S90-701. Esta solução contém sais inorgânicos que também estão presentes no ambiente biológico [12]. Contudo, sendo uma solução aquosa, não apresenta outras características do ambiente biológico como a viscosidade e os componentes plasmáticos.

A seqüência experimental dos ensaios de corrosão compreendeu duas etapas fundamentais. Primeiramente abre-se o circuito e mede-se a diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o NiTi durante 60 minutos, registrando-se uma curva de potencial de circuito aberto (OCP) em função do tempo. Subseqüentemente, registram-se as curvas de polarização potenciodinâmica. Esta técnica permite a determinação do potencial de transpassivação do material em estudo. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 263A acoplado a um computador comercial contendo o software Soft Corr Corrosion Measurement Modelo 252/352 utilizado para a aquisição e o tratamento dos dados. A célula eletroquímica utilizada nestes estudos foi uma célula convencional de três eletrodos, contendo cinco aberturas, sendo três delas utilizadas para os eletrodos e duas para borbulhamento de nitrogênio. Um cilindro de grafite foi usado como contra eletrodo (CE) e como referência usou-se o mesmo eletrodo utilizado durante o processo de deposição eletrolítica. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados de acordo com a norma ASTM G5 [24].

3.3 *Análise de superfície*

A morfologia da superfície das amostras foi observada por meio de micrografias eletrônicas (MEV) obtidas usando-se um microscópio Philips XL-30. As composições das superfícies das amostras foram determinadas por microanálise semiquantitativa por dispersão de energia (EDS). Os espectros foram obtidos utilizando-se um equipamento acoplado ao microscópio Philips XL-30.

4. Resultados e Discussão

4.1 Análise da corrosão em fios de NiTi

4.1.1 Corrosão no material original

Análises eletroquímicas e microscópicas foram realizadas com o objetivo de caracterizar o material original (simplesmente tratado termicamente na condição C2) frente à corrosão e avaliar a viabilidade de seu uso no ambiente biológico. A Figura 6 mostra as curvas de potencial de circuito aberto (a) e de polarização potenciodinâmica (b) monitoradas em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 a 37 °C para um fio de NiTi tratado na condição C2.

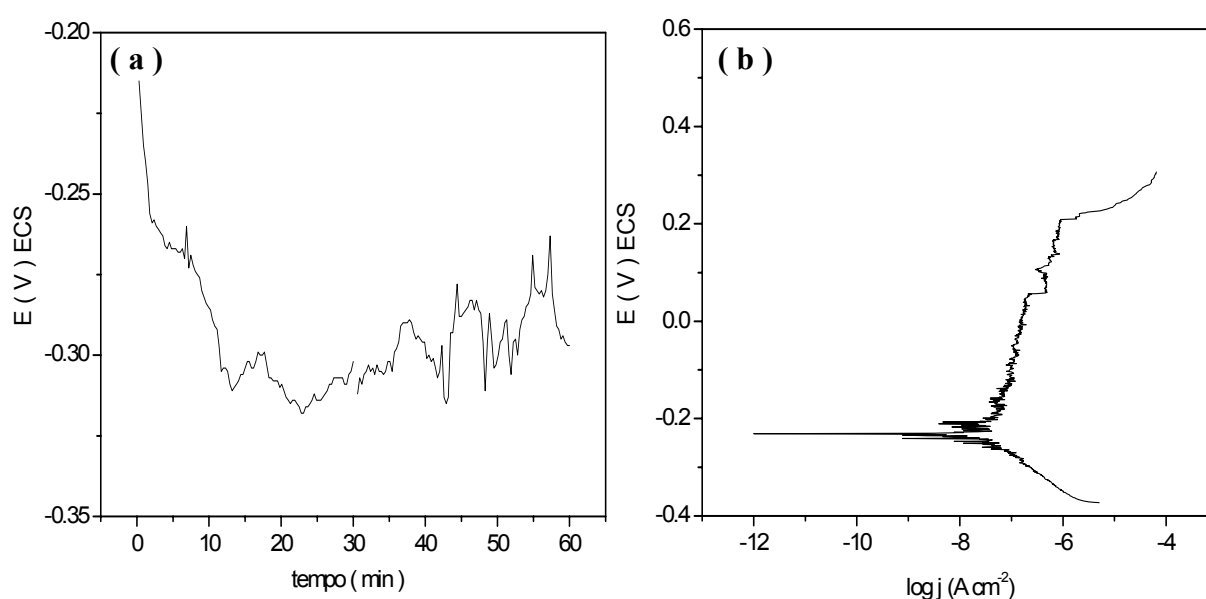


Figura 6: Curvas de potencial de circuito aberto (a) e de polarização potenciodinâmica (b) monitoradas em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 a 37 °C para um fio de NiTi tratado na condição C2.

Na curva mostrada na Figura 6a percebe-se um decréscimo no valor do potencial de corrosão nos primeiros instantes de imersão, o que sugere a ocorrência de um processo de dissolução do filme nativo quando este entra em contato com o meio aquoso. Após cerca de 10-15 minutos de imersão, o potencial já se encontra aproximadamente em equilíbrio em torno de $-0,30$ V/ECS. Algumas oscilações no potencial de equilíbrio ocorrem provavelmente em virtude da heterogeneidade do filme nativo presente na superfície do fio de NiTi ou da porosidade do filme nativo.

Na Figura 6b percebe-se um patamar de passivação e a transpassivação em torno de $0,20$ V/ECS. De acordo com alguns autores, ligas de titânio podem experimentar potenciais de até $0,45$ - $0,55$ V/ECS em ambiente biológico. Deste

modo, a liga de NiTi avaliada pode sofrer processo acelerado de corrosão em condições *in vivo*, já que o potencial mensurado é bastante inferior ao potencial sugerido. É importante ressaltar que os ensaios eletroquímicos foram feitos em triplicata. A Tabela 1 mostra os valores de OCP obtidos após 60 minutos de imersão e E_t para o fio de NiTi tratado na condição C2. Os dados foram extraídos das curvas mostradas na Figura 3 e curvas reproduzidas nas mesmas condições.

Tabela 1: Valores de OCP e E_t para um fio de NiTi tratado na condição C2.

Material	OCP (V) ECS	Média	Desvio Padrão	E_t (V) ECS	Média	Desvio Padrão
Fio de NiTi	-0,18			0,18		
tratado na	-0,28	-0,25	0,06	0,21	0,15	0,08
condição						
C2	-0,29			0,06		

A Figura 7 mostra micrografias eletrônicas obtidas para o fio de NiTi tratado na condição C2 antes (a) e depois do ensaio de corrosão (b) (monitoramento da curva de polarização potenciodinâmica) e a composição da superfície monitorada por EDS nas mesmas condições, conforme a legenda. Percebe-se que o fio apresenta uma superfície aparentemente homogênea depois do tratamento térmico. Dados de EDS (Figura 7c) revelam a presença significativa de oxigênio (em torno de 33-39% - porcentagem atômica) na superfície do fio, evidenciando que o material é recoberto por um filme de óxido nativo, provavelmente bastante espesso. Após o ensaio de corrosão, nota-se uma danificação evidente da camada de óxidos. A corrosão observada é não uniforme e profunda, provavelmente corrosão por pites, ocasionada devido à presença de uma grande quantidade de íons cloreto (Cl^-) no meio, um dos principais responsáveis por este tipo de corrosão [20] por ser um íon de raio atômico bastante reduzido o que facilita sua penetração na estrutura do filme. Estes resultados obtidos podem ser uma evidência de que a estrutura do filme nativo não é compacta o suficiente, o que a torna suscetível à corrosão localizada.

Apesar das danificações na superfície, não ocorreram modificações significativas na composição química da superfície dos fios de NiTi depois do ensaio de corrosão (Figura 7d).

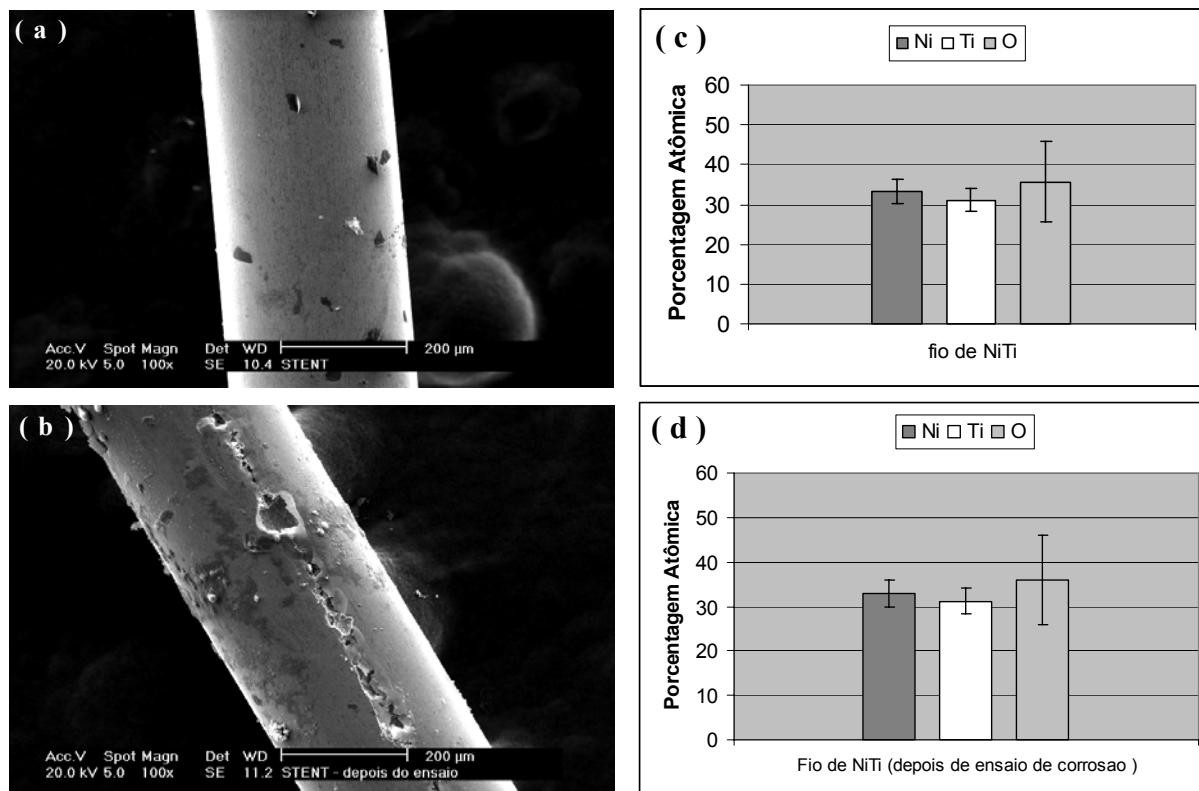


Figura 7: Micrografias eletrônicas de um fio de NiTi tratado na condição C2 obtidas antes (a) e depois do ensaio de corrosão (b) e composição da superfície dos fios (c) e (d) nas mesmas condições, respectivamente.

Levando-se em conta que o valor do potencial de transpassivação medido foi relativamente baixo (comparado com o sugerido pela literatura) para ser usado em condições biológicas, três técnicas foram estudadas com o objetivo de elevar este potencial. Os resultados obtidos serão mostrados e discutidos a partir de agora.

4.1.2 Corrosão no material eletropolido

Uma das táticas utilizadas para aumentar o potencial de transpassivação foi eletropolir os fios de NiTi para remover a camada de óxido nativo presente na superfície, a qual se mostrou pouco resistente à corrosão. É importante notificar que o fio simplesmente tratado na condição C2 possui um aspecto bastante escurecido. Após o processo de eletropolimento, o fio apresenta um aspecto metálico brilhante. Sabe-se que a polarização anódica de titânio até 20-22 V conduz à formação de um filme de TiO_2 sobre a superfície do elemento titânio [25]. A partir destes valores de tensão há a remoção do filme formado. Por este motivo, o processo de eletropolimento foi realizado aplicando-se uma tensão de 23 V sobre o material.

A Figura 8 mostra curvas de potencial de circuito aberto (a) e de polarização potenciodinâmica (b) obtidas em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 a 37 °C para um fio de NiTi tratado na condição C2 após o processo de eletropolimento. As diferenças nas propriedades eletroquímicas são percebidas já nas curvas de OCP. Para o fio simplesmente tratado na condição C2 (Figura 6a), como já mencionado, percebe-se um decréscimo no valor de OCP nos primeiros instantes de imersão. Já o material eletropolido (Figura 8a), gera um acréscimo acentuado no valor de OCP, sugerindo a formação espontânea de um novo filme de óxidos sobre a superfície no lugar do retirado pelo eletropolimento. Na Figura 8b nota-se que o processo realizado eleva consideravelmente o potencial de transpassivação. A Tabela 2 mostra os valores de OCP medidos após 60 minutos de imersão e de E_t para o material tratado na condição C2 e eletropolido (dados obtidos em triplicata). Comparando-se os dados da tabela 1 com os da tabela 2, percebe-se que os valores de OCP medidos após 60 minutos de imersão são mais positivos para o fio eletropolido. O potencial de transpassivação é elevado para níveis biológicos seguros (acima de 0,55 V/ECS), mostrando ser essa uma tática eficaz para o objetivo do trabalho.

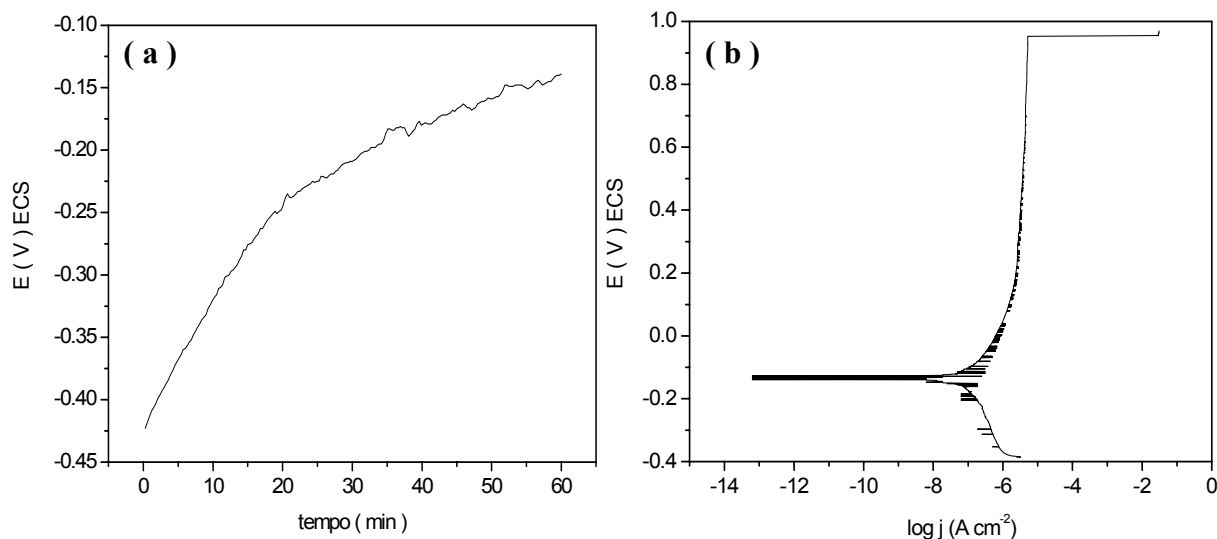


Figura 8: Curvas de potencial de circuito aberto (a) e de polarização potenciodinâmica (b) obtidas em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 a 37 °C para um fio de NiTi tratado na condição C2 e eletropolido.

Tabela 2: Valores de OCP e de E_t para um fio de NiTi tratado na condição C2 e eletropolido.

Material	OCP (V) ECS	Média	Desvio Padrão	E_t (V) ECS	Média	Desvio Padrão
Fio de NiTi eletropolido	-0,14			0,95		
	-0,15	-0,15	0,02	0,84	0,78	0,20
	-0,17			0,56		

A Figura 9 mostra as micrografias eletrônicas de varredura e dados da composição superficial de um fio de NiTi estimados por EDS antes (a e c) e depois do ensaio de corrosão (b e d) para um fio de NiTi tratado na condição C2 e eletropolido.

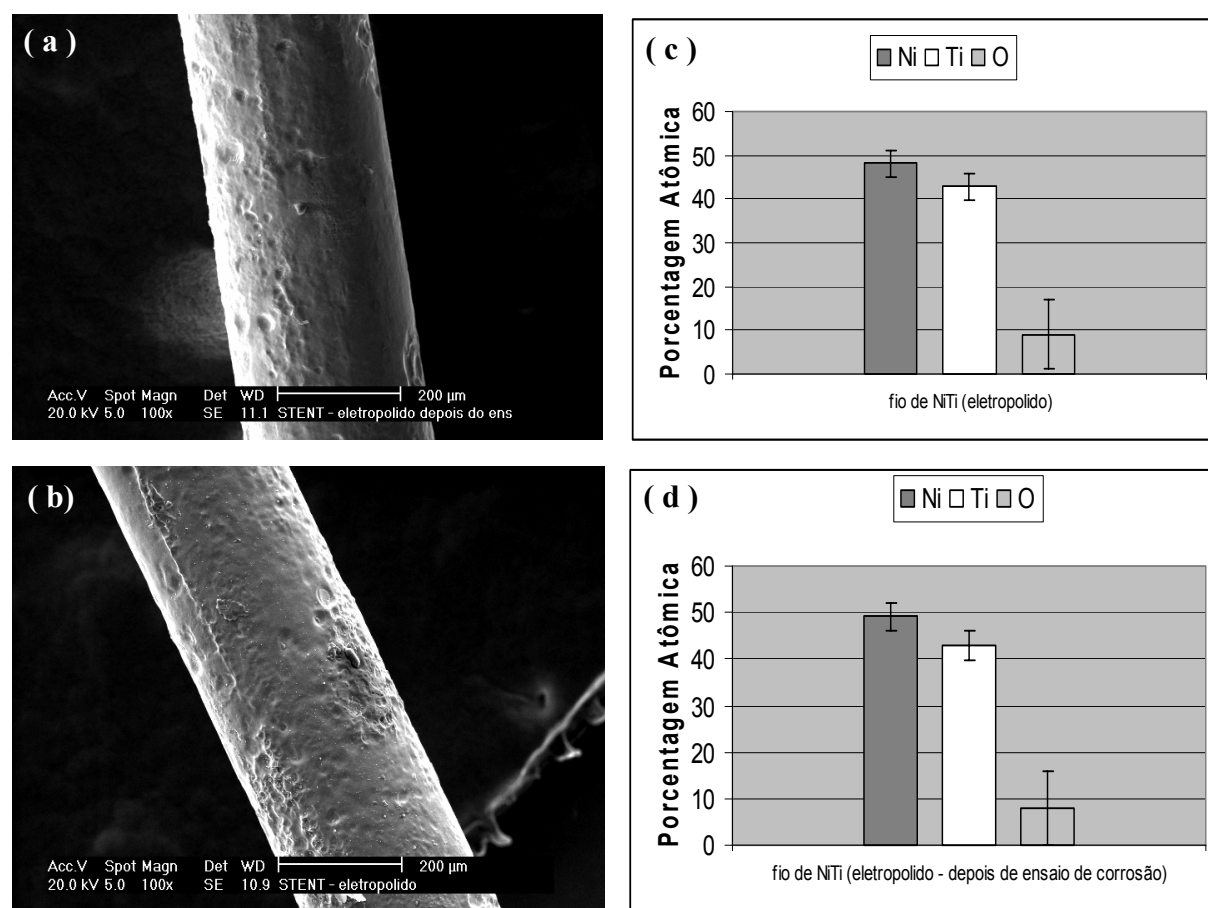


Figura 9: Micrografias eletrônicas obtidas para um fio de NiTi tratado na condição C2 e eletropolido, antes (a) e depois do ensaio de corrosão (b) e composição da superfície dos fios (c) e d) nas mesmas condições, respectivamente.

Os dados de análise de superfície foram obtidos com o intuito de compreender o efeito da composição química superficial sobre a dissolução do material em estudo.

Observa-se que após o processo de eletropolimento a porcentagem de oxigênio na superfície do fio é marcadamente menor (em torno de 8-10%) (Figura 9c) quando comparada com a quantidade estimada para o fio simplesmente tratado na condição C2 (Figura 7c), sugerindo que no último caso a camada passiva de óxidos formada espontaneamente é marcadamente menos espessa que a original, retirada pelo eletropolimento. Como consequência, a quantidade dos elementos Ni e Ti estimadas na superfície foram maiores. Provavelmente, o eletropolimento aplicado promove a formação de uma camada de óxidos mais homogênea, mais fina e com menos defeitos, evitando, assim, o início da corrosão, uma vez que não foram observadas modificações morfológicas significativas na superfície do fio antes e depois do ensaio de corrosão acelerada nem na composição química superficial.

4.1.3 Corrosão no material passivado

O processo de passivação foi o mais extensivamente estudado para o objetivo do trabalho. Isso porque este tipo de tratamento de superfície não requer aplicação de potencial e passagem de corrente para ser realizado, o que o torna um procedimento menos complexo e mais fácil de ser realizado. O procedimento envolveu a simples imersão dos fios de NiTi em uma solução contendo HNO_3 em uma determinada concentração, controlando-se também a temperatura e o tempo de imersão. Várias combinações das três variáveis foram testadas. Algumas resultaram em dados satisfatórios, outras não. Os resultados mostrados neste relatório referem-se ao processo de passivação de fios de NiTi em solução de HNO_3 20 % (m/m) por 20 minutos a 70 °C.

A Figura 10 mostra as curvas de potencial de circuito aberto (a) e de polarização potenciodinâmica (b) para um fio de NiTi submetido à passivação nas condições citadas acima. Os valores de OCP obtidos em triplicada para o fio passivado (Tabela 3) revelam que eles se estabilizam em torno de - 0,140 V/ECS. Isto significa que os fios podem estar sendo submetidos a potências relativamente próximos àqueles correspondentes à transpassivação de fios não tratados (em torno

de 0,15 V/ECS). Desta forma, a necessidade de melhorar esta propriedade do material é reiterada.

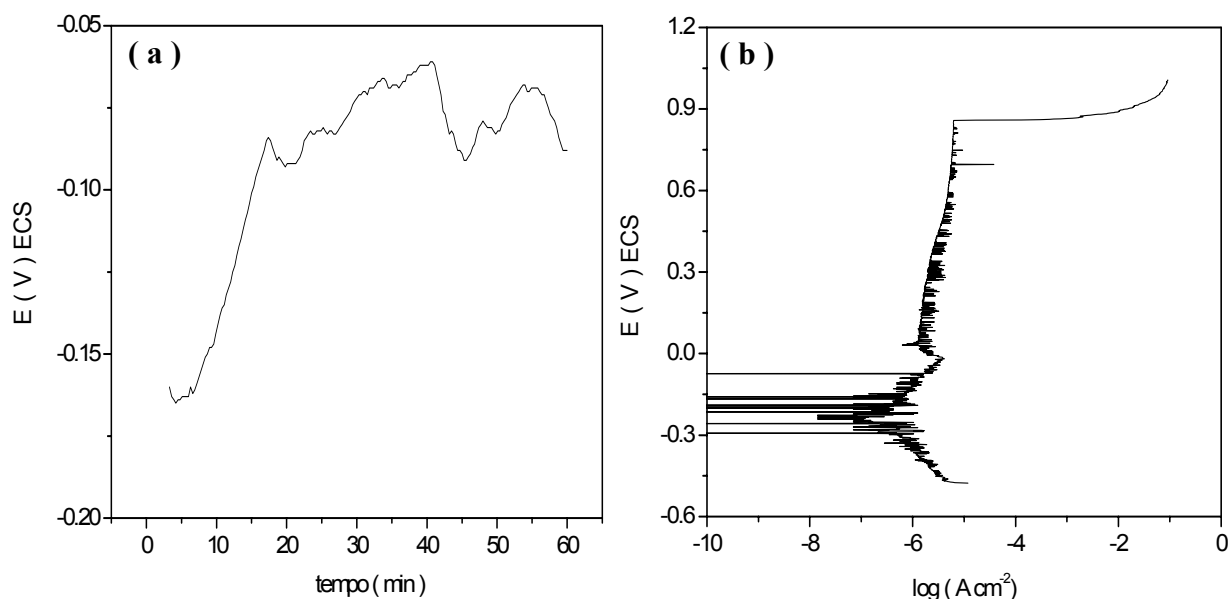


Figura 10: Curvas de potencial de circuito aberto (a) e de polarização potenciodinâmica (b) para um fio de NiTi submetido à passivação em solução de HNO_3 20% a 70 °C e 20 minutos.

Na Figura 10b percebe-se que a condição de passivação utilizada elevou o potencial de transpassivação para níveis biológicos seguros ($E_t > 0,55$ V/ECS). As curvas de polarização potenciodinâmica também foram obtidas em triplicata e os dados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de OCP e de E_t para um fio de NiTi tratado na condição C2 e passivado.

Material	OCP (V) ECS	Média	Desvio Padrão	E_t (V) ECS	Média	Desvio Padrão
Fio de NiTi passivado	-0,22			0,95		
	-0,15	-0,14	0,09	0,91	0,92	0,03
	-0,04			0,90		

Após o procedimento de passivação os fios foram submetidos à análise superficial por MEV e EDS. Na interpretação dos resultados provenientes das análises de EDS observou a variação da razão $W_{\text{atTi}} / W_{\text{atNi}}$, onde W_{at} representa a porcentagem atômica de cada elemento.

As Figuras 11 (a) e (b) mostram as micrografias obtidas para um fio de NiTi simplesmente tratado na condição C2 e passivado, respectivamente.

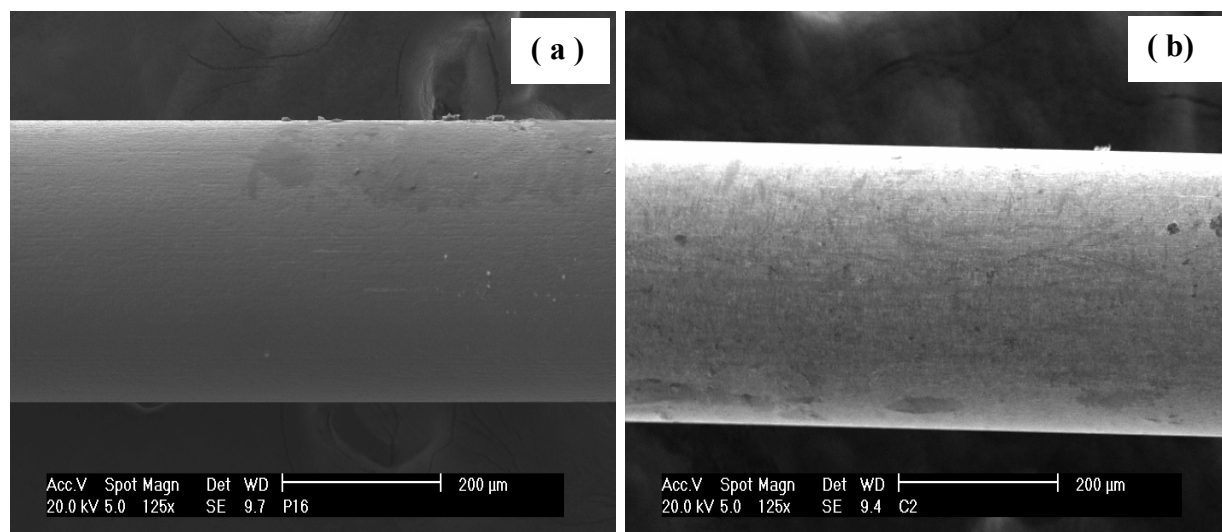


Figura 11: Micrografias eletrônicas obtidas de um fio de NiTi tratado na condição C2 (a) e tratado na condição C2 e passivado (b).

Comparando-se as imagens percebe-se claramente que não houve dissolução significativa do fio, apesar das condições relativamente agressivas às quais o mesmo foi submetido. Entretanto, a passivação remove a camada original de óxido e, por este motivo, o processo altera a morfologia superficial do fio. É importante ressaltar que a amostra passivada é cinza, enquanto que a amostra C2 (não passivada, simplesmente tratada termicamente) é preta.

A análise comparativa de EDS (dados não mostrados) entre as amostras revelou que houve mudanças na composição da camada superficial de óxidos que recobre o biomaterial e redução do montante de oxigênio, da mesma forma que ocorreu com o processo de eletropolimento. Ainda, ocorreu uma inversão no elemento químico majoritário presente na superfície da liga. Enquanto para o fio somente tratado termicamente na condição C2 o maior teor foi o de Ti, para o corpo de prova passivado constatou-se que o Ni foi o elemento presente em maior quantidade, evidenciando um pequeno enriquecimento com níquel durante o processo de passivação. Esse aumento na quantidade de níquel na superfície do fio deveu-se, provavelmente, à retirada da camada original de óxido formada basicamente por TiO_2 . Além desta discussão, acreditamos que uma técnica mais precisa de avaliação da composição superficial dos fios é necessária para confirmar se realmente a superfície dos fios foi enriquecida com níquel após o processo de

passivação. Ainda, as análises por EDS não foram completamente reprodutíveis na quantificação de oxigênio. A análise superficial por espectroscopia eletrônica Auger (AES – sigla em inglês) para avaliar a composição e a espessura da camada de óxidos antes e depois do processo de passivação poderia ser uma boa alternativa para confirmar os resultados obtidos.

4.1.4 Corrosão no material revestido

A aplicação de revestimentos cerâmicos biocompatíveis também foi estudada com o objetivo de elevar o E_t da liga binária de NiTi. Para isto, revestimentos de ZrO_2 foram eletrodepositados sobre a superfície do material. A síntese via deposição eletrolítica e a otimização para a obtenção de um revestimento cerâmico homogêneo sobre NiTi é documentada por Giacomelli *et al.* [26].

A Figura 12 mostra a morfologia (a) e a espessura (b) de um revestimento eletrolítico de óxido de zircônio obtido via deposição eletrolítica por 15 min sobre NiTi depois do depósito ter sido naturalmente secado durante 24 h.

Como observado na figura, a morfologia do revestimento mostrou-se uniforme, entretanto algumas rachaduras são observadas. Estas fraturas ocorrem porque a velocidade de evaporação de H_2O da superfície do depósito é maior do que a difusão de H_2O do seio do revestimento, originando uma tensão devida ao encolhimento da camada contendo menos H_2O [27-28].

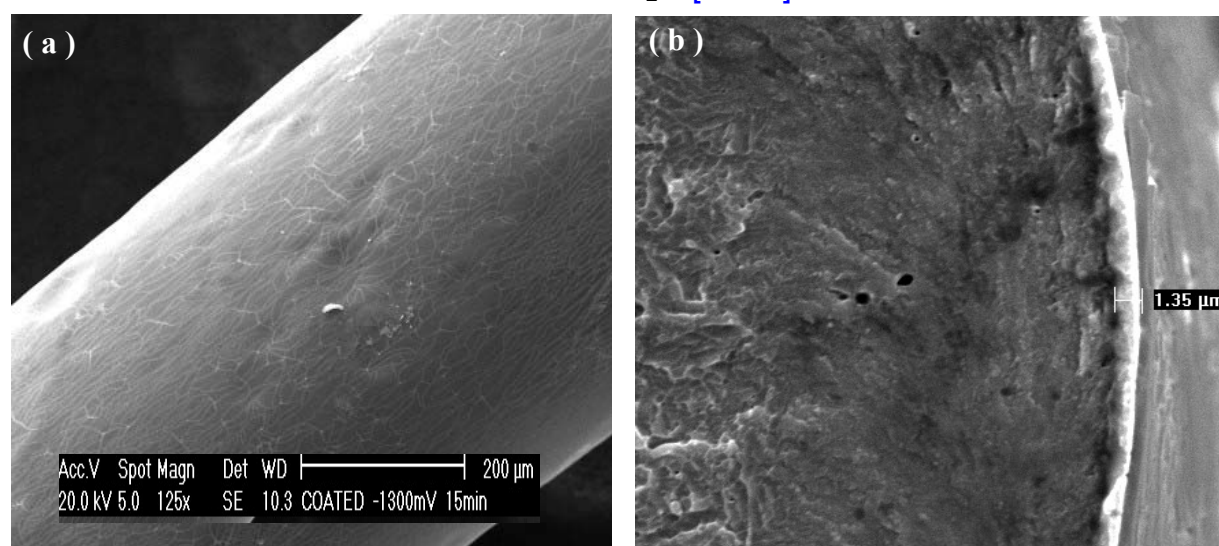


Figura 12: Micrografias eletrônicas mostrando a morfologia (a) e a espessura (b) de um revestimento eletrolítico de óxido zircônio obtido via deposição eletrolítica por 15 min sobre um fio de NiTi depois do depósito ter sido naturalmente secado durante 24 h.

A Figura 13 mostra as curvas de potencial de circuito aberto (a) e de polarização potenciodinâmica (b) obtidas em saliva artificial AFNOR S90-701 a 37 °C para o fio de NiTi, onde o processo de eletrodeposição foi aplicado durante 15 min (I), 25 min (II) e 40 min (III).

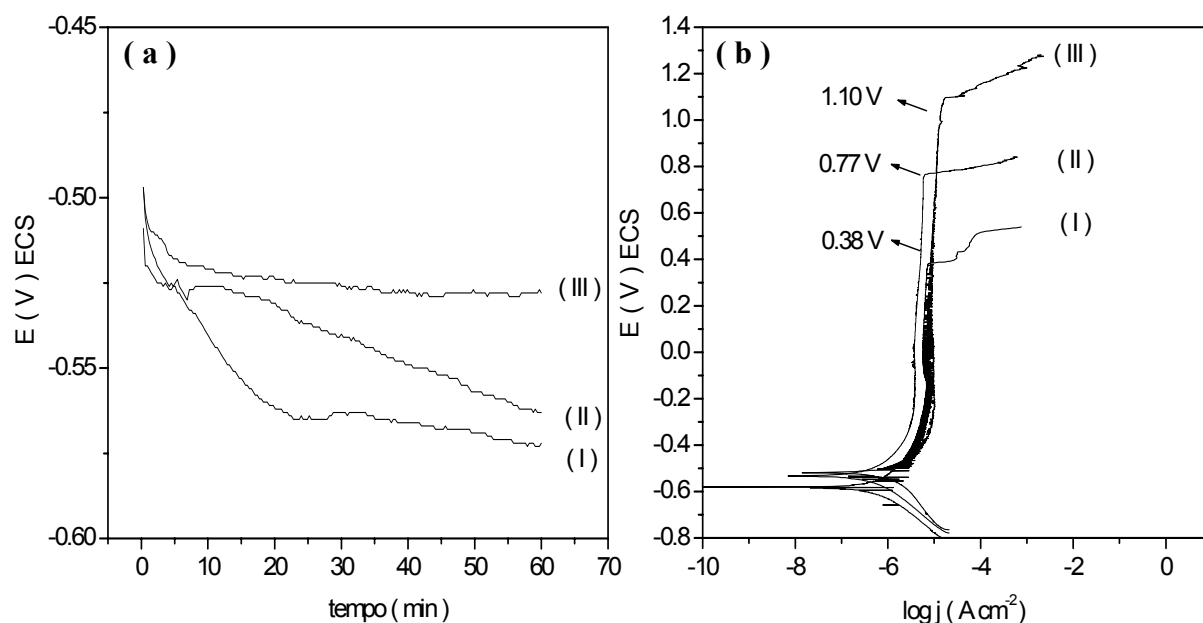


Figura 13: Curvas de potencial de circuito aberto (a) e de polarização potenciodinâmica (b) obtidas em saliva artificial AFNOR S90-701 a 37 °C para um fio de NiTi revestido com ZrO_2 , onde o processo de eletrodeposição foi aplicado durante 15 min (I), 25 min (II) e 40 min (III).

Observa-se, na Figura 13a, que a presença do depósito de ZrO_2 sobre a superfície de NiTi conduz os valores de OCP para potenciais mais negativos se comparados com o valor medido para o material sem o revestimento (Figura 6a), provavelmente devido ao processo de redução aplicado sobre a liga metálica para a deposição do material cerâmico. Os valores de OCP deslocam-se para valores mais negativos no início da imersão para todas as amostras contendo ZrO_2 devido a uma dissolução inicial do revestimento, praticamente estabilizando-se na sequência. Depois de 60 minutos de imersão, os valores de OCP são progressivamente mais positivos quanto maior é o tempo de deposição. O comportamento observado é atribuído ao arranjo estrutural do filme formado. Segundo Vetter [29], modificações no valor do potencial de corrosão de um certo sistema metal/solução só ocorrem quando há modificações nas espécies presentes na interface do sistema. Desta maneira, filmes formados em tempos muito curtos podem não promover um

revestimento totalmente homogêneo, havendo ainda falhas e partes do material não recobertos. Com o decorrer do tempo de deposição, um filme mais homogêneo e compacto pode estar sendo formado, o que modifica os valores de OCP, pois o potencial medido vai se tornando exclusivo do revestimento.

Os resultados mais importantes desta etapa de trabalho são mostrados na Figura 13b. Dependendo do tempo de deposição, o revestimento de ZrO_2 proporciona um considerável aumento no potencial de transpassivação do biomaterial. Enquanto que para o fio de NiTi não revestido este valor está em torno de 0,15 V/ECS (Tabela 1), o revestimento biocerâmico foi capaz de elevar este valor para até 1,10 V/ECS, quando um tempo de deposição de 40 minutos foi aplicado, sendo, portanto, outra tática eficaz para o objetivo proposto. Cabe ressaltar ainda que a morfologia do revestimento não é alterada para tempos de deposição maiores que 40 min e a espessura, como esperado, é dependente do tempo de deposição, ficando, todavia, entre 1 e 2 μm (Figura 12b) no intervalo de tempo de deposição estudado.

Considerando os resultados obtidos nesta primeira etapa do trabalho, percebeu-se que: i) o filme nativo presente na superfície dos fios de NiTi é pobre, provavelmente heterogêneo e suscetível à corrosão por pites em ambiente biológico simulado; ii) tanto o processo de passivação quanto o eletropolimento removem este filme nativo, o que foi evidenciado por análises de superfície (MEV e EDS). A remoção deste filme promove o crescimento espontâneo de um novo filme passivo, evidenciado pelas curvas de OCP, o qual é muito mais resistente à corrosão que o filme nativo. Alguns autores, estudando o revestimento de TiO_2 sobre NiTi [30-32], propõem que esta alta resistência à corrosão do biomaterial NiTi se deve muito mais pela dureza, compactação, uniformidade e adesão do revestimento sobre a superfície do metal do que pela espessura do revestimento. Se o filme apresenta uma quantidade excessiva de poros ou não está bem aderido à superfície do metal, então os íons Cl^- podem penetrar facilmente na estrutura do filme e reagir com o substrato metálico. Como resultado, pites na superfície ocorrerão rapidamente [20].

A figura 14 mostra uma comparação entre os valores de OCP e de E_t para o fio de NiTi tratado termicamente na condição C2 e tratado na condição C2 depois de ter-se aplicado os diferentes processos de tratamento de superfície.

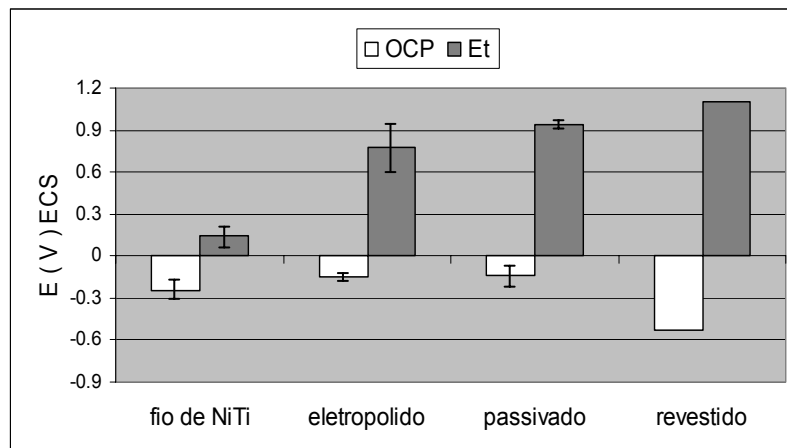


Figura 14: Comparação entre os valores de OCP e de E_t para o fio de NiTi tratado termicamente na condição C2 e tratado na condição C2 depois de ter-se aplicado diferentes processos de tratamento de superfície.

Desta forma, acreditamos que qualquer processo que remova a camada de óxido nativa presente na superfície dos fios de NiTi, promovendo a formação espontânea de um novo filme ou outro processo que gere a formação de um filme compacto e homogêneo, seja eficaz para elevar o potencial de transpassivação da liga equiatômica de NiTi.

4.2 Desenvolvimento de um sistema para medição de potenciais *in vivo*

Esta etapa de atividades - ainda em andamento - tem o intuito de desenvolver um dispositivo para medir o potencial de circuito aberto (OCP), também conhecido com potencial de corrosão, do NiTi em ambiente vivo e verificar se este potencial realmente alcança valores em torno de 0,45-0,55 V/ECS. Se o potencial que será medido não alcançar estes valores, o E_t do biomaterial não precisará ser tão elevado. Na primeira etapa do projeto foram realizados experimentos com diferentes materiais para verificar o seu comportamento como pseudo-eletrodo de referência. É importante salientar que o pseudo-eletrodo de referência que eventualmente seja usado precisa ter a forma geométrica de fio para que seja possível a perfuração da artéria e medição do potencial de corrosão do NiTi *in vivo*.

4.2.1 Validação de pseudo-eletrodos de referência

Dois materiais foram testados: agulha de aço-inox (Al) e fio de platina (Pt). O objetivo foi verificar se os sistemas usando estes materiais se comportavam de forma similar ao sistema em que foi empregado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência.

Agulha de aço-inox (Al)

A Figura 15 mostra a curva de potencial de circuito aberto para o sistema ECS/Al monitorada em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 e temperatura ambiente.

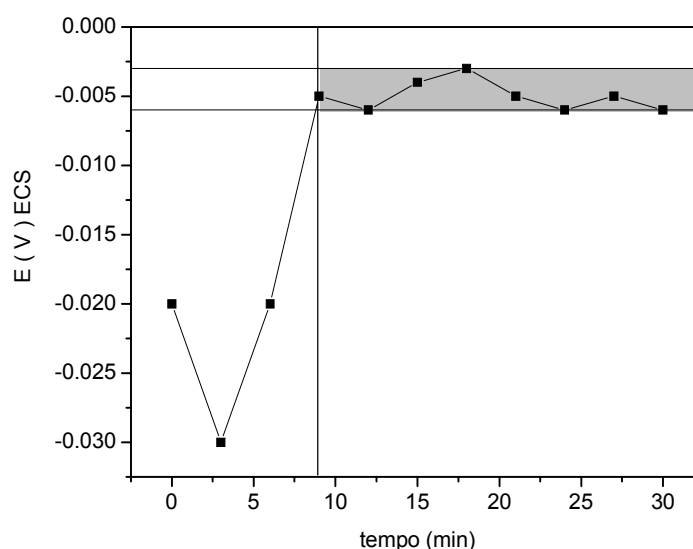


Figura 15: Curva de potencial de circuito aberto para o sistema ECS/Al monitorada em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 e temperatura ambiente.

O ensaio foi realizado com o intuito de determinar a diferença de potencial entre o eletrodo de referência de calomelano saturado e a agulha de aço-inox. Percebe-se um acréscimo no potencial medido nos primeiros instantes de imersão. Após cerca de 8 minutos o potencial medido atinge o equilíbrio. A diferença de potencial média entre ECS e Al (média dos potenciais monitorados após a estabilização do sistema - região escura do gráfico) foi igual a $0,005 \pm 0,002$ V, sendo esta diferença negativa. Como praticamente não há diferença de potencial entre os eletrodos de ECS e Al, esperar-se-ia que a diferença de potencial medida para os sistemas ECS/NiTi e Al/NiTi fosse praticamente a mesma. Entretanto, quando se fez a medição, após ter-se deixado o sistema em repouso na solução por 10 minutos para estabilização do potencial, tanto da agulha de aço-inox como do fio de NiTi (Figura 16), os valores monitorados foram muito diferentes dos esperados. A diferença entre a medida experimental da diferença de potencial do sistema Al/NiTi e a diferença esperada variou entre 0,15 e 0,22 V, a qual é uma diferença extremamente elevada. Diferenças de até 0,03 V são toleráveis considerando-se a incerteza do sistema.

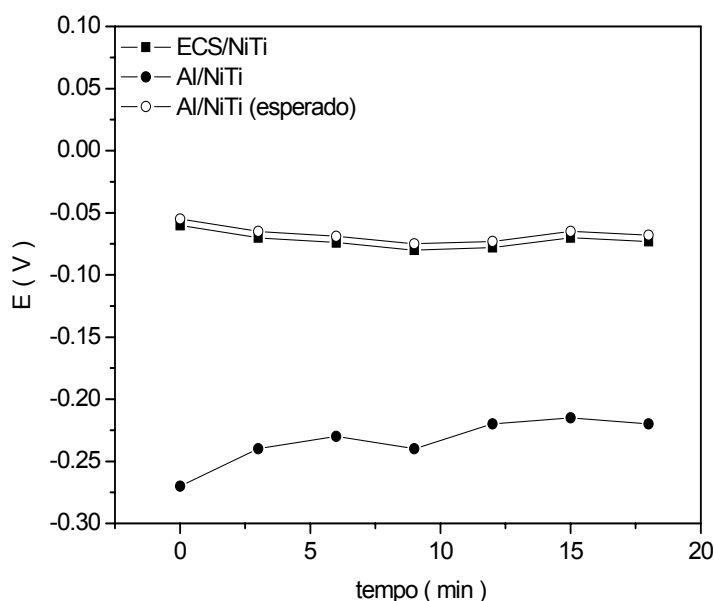


Figura 16: Curvas de potencial de circuito aberto monitoradas para os sistemas ECS/NiTi e Al/NiTi em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 após ter-se deixado o par de eletrodos mergulhado na solução por 10 minutos para a estabilização do sistema e a curva esperada para o sistema Al/NiTi.

Dessa forma, não é possível viabilizar a agulha de aço-inox como pseudo-eletrodo de referência. A instabilidade da superfície do aço-inox (formação e

dissolução de óxidos quanto em contato com o meio aquoso) é a principal causa destes resultados.

Fio de platina (Pt)

O fio de platina foi investigado por este material ser de fácil aquisição em forma de fio e por este material ser reconhecidamente inerte e biocompatível, usado inclusive no tratamento de aneurismas cerebrais [33].

A Figura 17 mostra a curva de potencial de circuito aberto para o sistema ECS/Pt monitorada em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 e temperatura ambiente. Percebe-se um pequeno decréscimo do potencial medido nos primeiros instantes de imersão (cerca de 0,02V). Após cerca de 6-7 minutos de medida o potencial permanece praticamente constante. O potencial médio medido entre ECS e Pt após a estabilização do sistema foi igual a $0,108 \pm 0,003$ V.

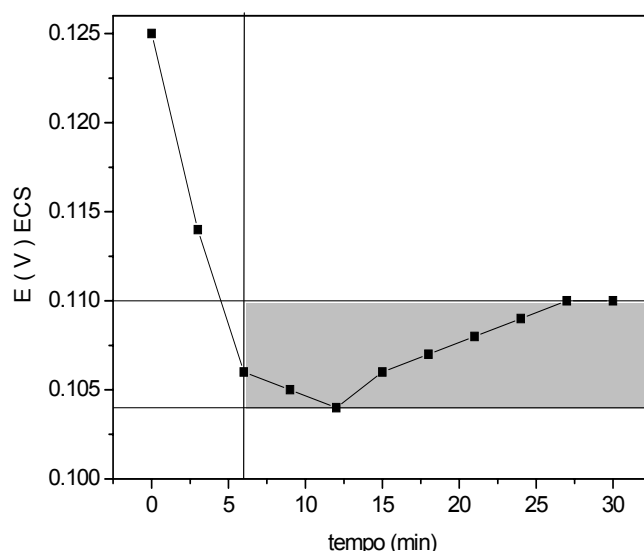


Figura 17: Curva de potencial de circuito aberto para o sistema ECS/Pt monitorada em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 a temperatura ambiente.

A medida da diferença de potencial em função do tempo para os sistemas ECS/NiTi, Pt/NiTi e medida esperada para o sistema Pt/NiTi estão mostradas na Figura 18. As medidas foram feitas após ter-se deixado o par de eletrodos mergulhado na solução por 10 minutos para a estabilização do sistema.

Conforme mostra a figura, após este tempo de estabilização, o potencial de circuito aberto para os sistemas ECS/NiTi e Pt/NiTi foi medido a cada 3 minutos durante 30 minutos, o que resultou em 11 medidas. Os valores medidos são praticamente constantes. Como a diferença de potencial média para o sistema

ECS/Pt foi de 0,108 V, esperar-se-ia que a diferença entre os potenciais medidos para os sistemas ECS/NiTi e Pt/NiTi também estivesse em torno deste valor.

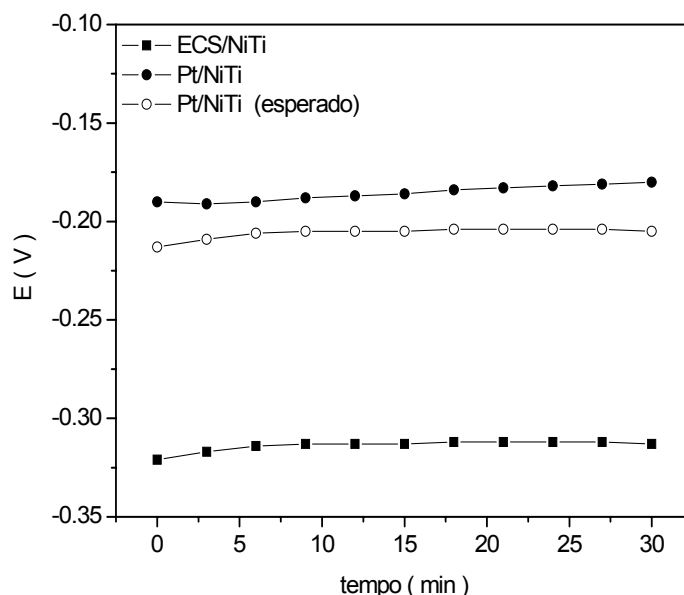


Figura 18: Curvas de potencial de circuito aberto monitoradas para os sistemas ECS/NiTi e Pt/NiTi em ambiente biológico simulado AFNOR S90-701 após ter-se deixado o par de eletrodos mergulhado na solução por 10 minutos para a estabilização do sistema e a curva esperada para o sistema Pt/NiTi

A diferença média encontrada foi igual a 0,126 V, a qual é 0,018 V maior que a esperada. No entanto, uma vez que a incerteza neste tipo de experimento é de em torno de 0,030 V, esta é uma boa evidência que o fio de platina pode ser usado como pseudo-eletrodo de referência.

A confiabilidade da utilização do pseudo-eletrodo de platina também foi testado em outras soluções que simulam o ambiente biológico: solução de Ringer e solução de urina artificial (dados não mostrados). Obviamente os valores medidos para os sistemas contendo o eletrodo de NiTi mudaram consideravelmente, uma vez que este não é inerte e seu potencial muda com a alteração na composição e no pH do meio, por exemplo. No entanto, percebeu-se que a diferença entre o potencial medido e o esperado para o sistema Pt/NiTi, considerando a medida feita para o sistema ECS/NiTi, nunca ultrapassou 0,018 V. Estes testes aprovam o uso de fios de platina como pseudo-eletrodo de referência na medida do potencial de corrosão do NiTi em ambiente vivo, evidenciando ainda ser a platina um material bastante inerte com variações de composição e pH.

5. Conclusões

As atividades realizadas na empresa Nano Endoluminal S.A durante o período de estágio resultaram em importantes descobertas a respeito do comportamento de uma das principais matérias-prima utilizadas pela empresa.

A análise da resistência à corrosão realizada através de medidas experimentais do potencial de transpassivação de fios de NiTi utilizados pela empresa foi realizada com o material simplesmente tratado termicamente na condição C2 ou depois de ter-se realizado tratamentos superficiais. As principais conclusões obtidas são descritas abaixo:

i) a camada de óxido do fio simplesmente tratado termicamente é bastante suscetível ao ataque e dissolução, provavelmente devido a heterogeneidade do filme, o que promove o início do processo de corrosão;

ii) os processos de tratamento superficiais estudados aumentam a resistência à corrosão localizada para o biomaterial, se mostrando eficazes para o objetivo do trabalho, elevando o potencial de transpassivação do NiTi para níveis biológicos considerados seguros (acima de 0,55 V/ECS).

iii) os maiores potenciais de transpassivação foram obtidos através do processo de revestimento cerâmico do fio de NiTi com ZrO_2 , seguido de passivação e eletropolimento;

iv) nos processos de eletropolimento e passivação, a camada de óxido nativa presente sobre o material é removida. O crescimento espontâneo de um outro filme, mais fino e com menos defeitos foi considerado o responsável pelo aumento no potencial de transpassivação. A deposição eletrolítica de óxido de zircônio, dependendo do tempo de deposição, confere um considerável aumento no potencial de transpassivação do biomaterial devido, provavelmente, à formação de um revestimento bastante compacto;

v) atividades complementares realizadas na empresa mostraram que fios de platina podem ser empregados como pseudo-eletrodo de referência para medidas de potencial de corrosão do NiTi em ambiente vivo

6. Referências Bibliográficas

- [1] Duerig, T.; Pelton. A.; Stockel, D.; *Mater. Sci. Eng.* **1999**, A275, 149.
- [2] Shabalovskaya, S. A.; *Biol. Med. Mater. Eng.* **1996**, 6, 267.
- [3] Tan, L.; *Acta Mater.* **2002**, 50, 4449.
- [4] Nie, X.; Leyland, A.; Matthews, A.; *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 125, 407.
- [5] Hsu, H. C.; Yen, S. K.; *Dent. Mater.* **1998**, 14, 339.
- [6] Rondelli, G.; *Biomaterials* **1996**, 17, 2003.
- [7] Messer, R. L. W.; Lucas, L. C.; *Dent. Mater.* **2000**, 16, 207.
- [8] Rondelli, G.; Vicentini, B.; *Biomaterials* **1999**, 20, 785.
- [9] Remes, A.; Williams D. F.; *Biomaterials* **1992**, 13, 731.
- [10] Takamura, K.; Hayashi, K.; Ishinishi, N.; Sugioka, Y.; *J. Biomed. Mater. Res.* **1994**, 28, 583.
- [11] Shabalovskaya, S. A.; *J. Phys. III* **1995**, 5, 1199.
- [12] Olilveira, A. G.; Giacomelli, F. C.; Giacomelli, C.; Spinelli, A. *J. Brazil. Chem. Soc.* **2004**, 15 (X), XXXX. Disponível on-line
- [13] O'Brien, B.; Carroll, W. M.; Kelly, M. J.; *Biomaterials* **2002**, 23, 1739.
- [14] Fovet, Y.; Gal, J. Y.; Toumelin-Chemla, F.; *Talanta* **2001**, 53, 1053.
- [15] El Medawar, L.; Rocher, P.; Hornez, J. C.; Traisnel, M.; Breme, J.; Hildebrand, H. F.; *Biomol. Eng.* **2002**, 19, 153.
- [16] Rondelli, G.; Vicentini, B.; *Biomaterials* **2002**, 23, 639.
- [17] Hoar, T. P. ; Mears, D. C. ; *Proc. R Soc.* **1966**, A294, 486.
- [18] Liu, J. X.; Yang, D. Z.; Cai, Y. J.; *J. Inorg. Mater.* **2001**, 16, 75.
- [19] Liu, J. X.; Yang, D. Z.; Shi, F.; Cai, Y. J.; *J. Inorg. Mater.* **2002**, 17, 797.
- [20] Liu, J. X.; Yang, D. Z.; Shi, F.; Cai, Y. J.; *Thin Solid Films*, **2003**, 429, 225.
- [21] Starosvetsky, D.; Gotman, I.; *Biomaterials* **2001**, 22, 1853.
- [22] Starosvetsky, D.; Gotman, I.; *Surf. Coat. Technol.* **2001**, 148, 268
- [23] Mazumder, M. M.; De, S.; Trigwell, S.; Ali, N.; Mazumder, M. K.; Mehta, J. L.; *J. Biomat. Sci-Polym. E* **2003**, 14(12), 1351.
- [24] American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standard, ASTM, Philadelphia, 1978, 817
- [25] Mathieu, J. B.; Mathieu, H. J.; Landolt, D.; *J. Electrochem. Soc.* **1978**,

125 (1), 1039.

- [26] Giacomelli, F. C.; Giacomelli, C.; Oliveira A. G.; Spinelli A.; *Matter. Lett.* Aceito, **2004**.
- [27] Yen, S. K.; Huang, T. Y.; *Mater. Chem. Phys.* **1998**, 56, 214.
- [28] Yen, S. K.; Guo, M. J.; Zan, H. Z.; *Biomaterials* **2001**, 22, 125.
- [29] Vetter, K. J.; *Electrochim. Acta* **1971**, 16, 1923.
- [30] Trepanier, C.; Tabrizian, M.; Yahia, L. H.; Bilodeau, L.; Piron, D. L.; *J.Biomed. Mater. Res.* **2002**, 43, 433.
- [31] Cheng, F. T.; Shi, P.; Man, H. C.; *Script. Mater.* **2004**, 51, 1041.
- [32] Liu, J. X.; Chen, J. H.; Yang, D. Z.; Cai, Y. J.; *J. Mater. Sci. Tech.* **2001**, 11, 35.
- [33] Vinuela, F.; Duckwiler, G.; Mawad, M; *J. Neurosurg.* **1997**, 86, 475.